ÜBER
TRISUBSTITUIRTE DERIVATE
DES
NAPHTALINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 10. JUNI 1901

VON

ARTURO IACCHIA

AUS TRIEST.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1901.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *L. Medicus* im Technologischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. L. Medicus

für die mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Allgemeiner Teil.

Wie bekannt entstehen bei der Sulfurirung von β-Amidonaphtalin nur die vier „heteronuclearen“ Säuren. Die drei sonst möglichen Sulfosäuren, die 2-1-Ortho, 2-3-Ortho und die 2-4-Metasäure sind in der Litteratur nicht angeführt.

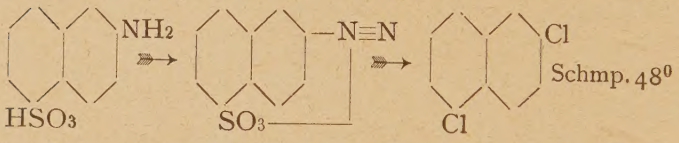
Die Patentlitteratur enthält zwar die Beschreibung einer „2-Amidonaphtalin-1-monosulfosäure“ [1]) und einer „2-Amidonaphtalin-4-monosulfosäure“ [2]); aber diese beiden Säuren entstehen nicht durch directe Sulfurirung des β-Amidonaphtalins, sondern durch Umsetzung mit Ammoniak unter Druck aus den entsprechenden Oxynaphtalinmonosulfosäuren.

Von den vier „heteronuclearen“ Säuren [3]) entsteht die 2-Amidonaphtalin-5-sulfosäure (Dahl's) bei der langsamen Sulfurirung von β-Amidonaphtalin in der Kälte bei 15—20° mit gewöhnlicher conc. Schwefelsäure. Das Natriumsalz lässt sich glatt diazotiren und von der Diazoverbindung gelangt

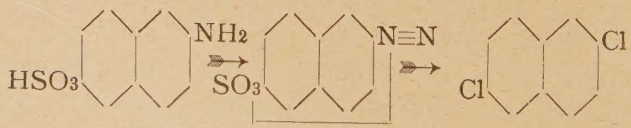
---

[1]) Tobias D. R. P. 74688.
[2]) Kalle u. Co. D. R. P. 78603.
[3]) Erdmann Ann. 275—277.

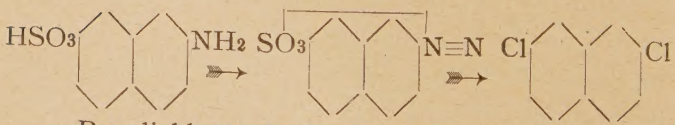
man leicht durch Erhitzen mit Phosphorchlorid in Phosphorchlorürlösung zu dem Epi(2-5)dichlornaphtalin, womit die Konstitution bewiesen ist.



Die 2-Amidonaphtalin-6-sulfosäure (Brönner's) und die 2-Amidonaphtalin-7-sulfosäure (δ Säure) entstehen beide nur in kleinen Mengen bei der Sulfurirung des β-Amidonaphtalins in der Wärme und werden nach anderen Methoden dargestellt. Beide Säuren lassen sich diazotiren und durch Erhitzen der Diazoverbindungen mit Phosphorpentachlorid erhält man in ersterem Falle das Amphi-(2-6)-dichlornaphtalin, im zweiten das Pros-(2-7)-dichlornaphtalin.



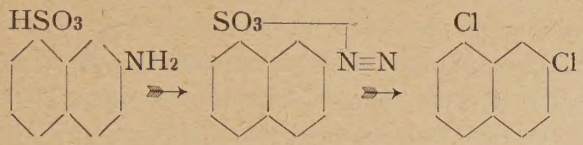
Amphidichlornaphtalin Schmelzpunkt 135°



Prosdichlornaphtalin Schmelzpunkt 114°.

Die 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure (Badische S.) entsteht als Hauptprodukt bei der Sulfurirung von β-Amidonaphtalin bei 100—105°. Vom Natriumsalz ausgehend gelangt man auch hier durch Diazotirung

und Erhitzen mit Phosphorpentachlorid zum Kata-(2-8)dichlornaphtalin



Katadichlornaphtalin Schmelzpunkt 62.5°.

Die Konstitution dieser Säuren ist somit durch die entsprechenden Dichlornaphtaline scharf gekennzeichnet. Von diesen vier Säuren ist bis jetzt nur von der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure ein Mononitroderivat bekannt. *Immerheiser*[1]) erhält es durch Einwirkung starker Salpetersäure auf die in concentrirter Schwefelsäure gelöste „Badische Säure".

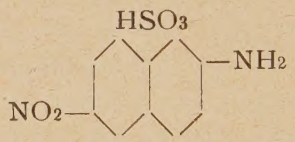
Bei den α-Amidonaphtalinmonosulfosäuren ist von der 1-Amidonaphtalin-4-sulfosäure auch ein Mononitroderivat bekannt[2]), zu dem man auf dem Umwege der Acetylirung des Natriumsalzes und Nitrirung des Acetylproduktes gelangt. Dieses Mononitroderivat spaltet schon durch Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht die Sulfogruppe ab und liefert 5-Nitro-1-amidonaphtalin.

Friedländer[3]) untersuchte die Konstitution des Mononitroderivates des Immerheiser'schen Patentes, indem er durch Reductionsmittel die Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure in eine Diamidonaphtalinsulfosäure, welche er nicht näher beschreibt, überführte

---

[1]) D. R. P. 57023.
[2]) Nietzki B. 22. 451.
[3]) Friedländer B. 26. 3033.

und aus dieser Säure durch Abspaltung der Sulfogruppe mittelst Natriumamalgans zu einem Diamidonaphtalin vom Schmelzpunkte 216° gelangte. Dieses Diamidonaphtalin fand er identisch mit dem aus 2-6-Dioxynaphtalin durch Umsetzung mit Ammoniak unter Druck erhaltenen 2-6-Diamidonaphtalin. Hiermit hatte er den Beweis erbracht, dass in der Nitroamidonaphtalinsulfosäure von *Immerheiser* die Nitrogruppe in β-Stellung eingetreten sein musste und dass ihre Konstitution durch die Formel



auszudrücken war.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Nitrirung, sowohl von α-Naphtalin- als auch von β-Naphtalinmonosulfosäuren, die Nitrogruppe immer in α-Stellung tritt und dass β-Nitronaphtalinmonosulfosäuren nicht bekannt sind[1]). Die Litteratur hält indessen die von *Friedländer* dargestellte und kaum beschriebene 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure[2]) mit einer aus 2-6-Dioxynaphtalin-4(8)-sulfosäure[3]) durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck abgeleiteten Diamidonaphtalinmonosulfosäure für identisch.

Stellt man aber die 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure nach *Friedländer* dar, so entsprechen die Eigenschaften dieser Verbindung nicht im mindesten

---

[1]) Erdmann Ann. 275. 253.

[2]) Täuber u. Normann „Derivate des Naphtalins".

[3]) Fried. Bayer & Co. D. R. P. 72222.

denen der nach D. R. P. 72222 dargestellten Säure. Die erste Säure bildet ein grauweisses krystallinisches Pulver, das mit salpetriger Säure nur einen Rosafarbstoff liefert. Die wässrige Lösung der Säure färbt sich an der Luft rasch braun. Versucht man die Alkalisalze zu erhalten, so färben sich die Lösungen ungemein schnell braunschwarz und beim Concentriren und Erkaltenlassen gelingt es nicht krystallisationsfähige Salze zu erhalten.

Die nach D. R. P. 72222 dargestellte Säure bildet schöne Alkalisalze und lässt sich durch salpetrige Säure leicht in eine gelbe Tetrazoverbindung überführen.

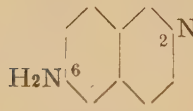
Diese Thatsachen gaben Veranlassung, für das vorher angeführte Ergebniss auf andere Weise eine Bestätigung zu suchen. Es gelang zwar nicht auf dem Wege zu den Dichlor- und Trichlornaphtalinen die Bestätigung zu bringen, der Widerspruch wurde aber insofern gelöst, als die vom D. R. P. 72222 beschriebene 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure sich als eine 2-6-Diamidonaphtalindisulfosäure erwies und zwar wahrscheinlich mit den Sulfogruppen in Orthostellung. (Experimenteller Theil Nr. 14a, die Säure des D. R. P. 72222).

Dass das von *Friedländer* isolirte Diamidonaphtalin thatsächlich 2-6-Diamidonaphtalin ist, erhellt aus der Thatsache, dass dasselbe Diamidonaphtalin von *Lange*[1]) durch Erhitzen des 2·6-Dioxynaphtalins mit Ammoniak unter Druck erhalten worden ist. Der Schmelzpunkt desselben ist 216°

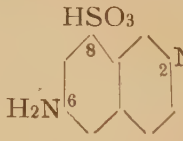
[1]) Chem. Zeitung 1888. I. 856.

bis 218° und liegt 25° höher als derjenige des 2-3-Diamidonaphtalins und bedeutend höher, als die Schmelzpunkte der anderen acht noch möglichen und thatsächlich durch die Arbeiten von *Lawson, Friedländer, Perkin, Zinnin* etc. bekannten isomeren Diamidonaphtaline.

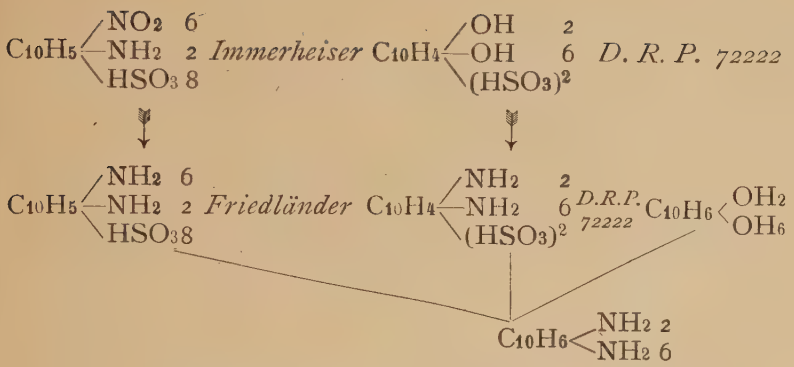
Ausserdem wurde das in dieser Arbeit aus der Säure des D. R. P. 72222 abgespaltene Diamidonaphtalin (Exp. Theil Nr. 14b, Darstellung des



aus der Säure des D. R. P. 72222. Schmelzpunkt 217.2°) in seinen Eigenschaften, Zusammensetzung und Schmelzpunkt mit dem Diamidonaphtalin, [Exp. Theil Nr. 12 Reduction der 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure zu



], welches aus der 2-6-Diamidonaphtalin-8-monosulfosäure von *Friedländer* (Exp. Theil Nr. 13, Abspaltung der Sulfogruppe, 2-6-Diamidonaphtalin, Schmelzpunkt 216.6°) und mit dem Diamidonaphtalin, welches durch Erhitzen von 2-6-Dioxynaphtalin mit Ammoniak unter Druck (Exp. Theil Nr. 15, Verwandlung von 2-6-Dioxynaphtalin in 2-6-Diamidonaphtalin, Schmelzpunkt 214, da nicht ganz rein) erhalten wurde, identisch gefunden.



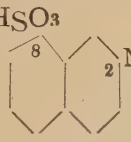
Die Versuche, von der 2-Amido-6-nitronaphtalin-8-sulfosäure ausgehend, zu der 2-6-Dioxynaphtalin-8-sulfosäure und zum 2-6-Dioxynaphtalin zu gelangen führten zu anderen Naphtalintrisubstitutions-Derivaten und zu einem bisubstituirten Derivat (Exp. Theil Nr. 9 Abspaltung der Sulfogruppe, 2-6-Amidooxy-

naphtalin

, deren Konstitution

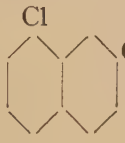
durch obige Ausführungen festgestellt erscheint.

Aus dem technischen Natriumsalze (Exp. Theil

Nr. 1) wurde 

rein dargestellt und

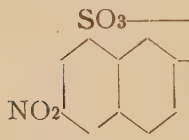
diese Säure mit der aus β-Amidonaphtalin nach *Green* (Exp. Theil Nr. 2) erhaltenen Säure verglichen. Beide Säuren wurden in Katadichlor-

naphtalin 

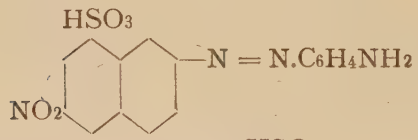
übergeführt (Exp. Theil Nr. 3)

und zur Unterscheidung von Metadichlornaphtalin vom selben Schmelzpunkt das Katadichlormononitronaphtalin Schmelzpunkt 138° dargestellt (Exp. Theil Nr. 4).

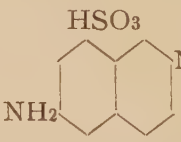
Die 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure wurde in die 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure übergeführt (Exp. Theil Nr. 5, Salze); diese gab durch Diazotirung eine 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure. (Exp. Theil Nr. 6)



, Kuppelung mit Anilin:

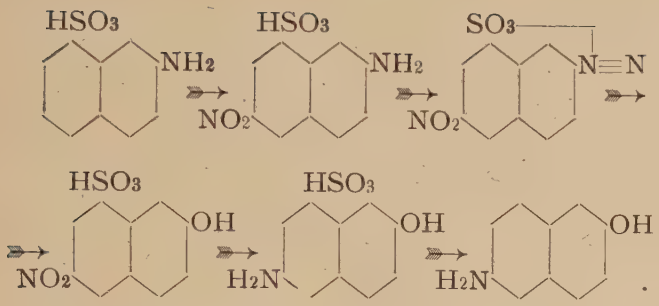


und Spaltung durch Reduction in



(1 und 4 $NH_2.C_6H_4NH_2$).

Bei Ersatz des Stickstoffs durch Hydroxyl wurde eine 6-Nitro-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure erhalten, während sonst in der Litteratur Nitrooxynaphtalinmonosulfosäuren nicht beschrieben sind. (Exp. Theil Nr. 7). Die letzte Säure ging durch Reduction in eine 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure über (Exp. Theil Nr. 8) und diese durch Abspaltung der Sulfogruppe in das 6-Amido-2-Oxynaphtalin (Exp. Theil Nr. 9).



Wie aus dem experimentellen Theil hervorgeht besitzt die 2-Oxy-6-amidonaphtalin-8-sulfosäure die Eigentümlichkeit besonders in ihren Salzen, sich äusserst leicht zu Farbstoffen zu kondensiren. Dieselbe Eigenschaft hinderte auch den Versuch in der schwer löslichen hellgelben 6-Diazo-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure (Exp. Theil Nr. 16) die Diazogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu der 2-6-Dioxynaphtalin-8-sulfosäure zu gelangen. Auch die Versuche, durch Erhitzen von 2-Oxy-6-amidonaphtalin-8-sulfosäure mit Salzsäure unter Druck, zu dem 2-6-Dioxynaphtalin zu gelangen, in analoger Weise wie *Witt*[1]) und *Friedländer*[2]) ein 1-2-Dioxynaphtalin, 2-3 bezüglich 1-3-Dioxynaphtalin erhalten haben, blieben negativ, da sich hochmoleculare Kondensationsprodukte bildeten. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck werden in der Regel nur α-Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt. In β-Stellung findet die Ersetzung nur dann statt, wenn Amido- und Hydroxylgruppe zu einander in Orthostellung

[1]) Ber. 21. 3491.
[2]) Ber. 27. 763. Ber, 29. 1609.

stehen. Da im vorliegenden Falle die Hydroxylgruppe in β-Stellung 2 ist und ein Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl nicht stattfindet, darf man wohl das Ausbleiben der Reaction für einen weiteren Beleg auffassen, dass die Amidogruppe sich im anderen Ringe in Stellung 6 oder 7 befinden muss.

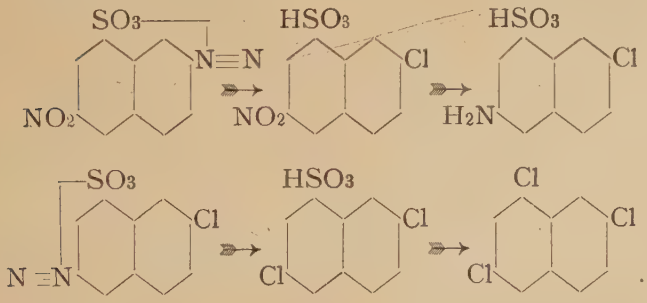
Durch die Arbeiten von *H. E. Armstrong* und *W. P. Wynne*, die in den „Abstracts of the Proceedings" und in den „Proceedings of the Chemical Society" während einer Reihe von Jahren erschienen sind, wurden viele trisubstituirte Naphtalinderivate in die entsprechenden Trichlornaphtaline übergeführt. Es sind jetzt alle vierzehn möglichen isomeren Trichlornaphtaline bekannt[1]) und der Gedanke lag nahe von der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure ausgehend zu dem entsprechenden 1-3-7 = 2-6-8-Trichlornaphtalin zu gelangen. (Exp. Theil Nr. 19). *Armstrong* und *Wynne* sind meistens von Amidonaphtalindisulfosäuren ausgegangen, indem sie durch die Sandmeyer'sche Methode zu den „Chlordisulfosäuren" gelangten und aus diesen, durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid, die Trichlornaphtaline erhielten.

Cleve und *Alén* gingen auch von Nitronaphtalindisulfochloriden und von Dichlornaphtolen aus, gelangten aber zu unreinen Produkten. Wie *Armstrong* und *Wynne*[2]) zeigten, wirkt Phosphorpentachlorid auf Derivate, welche eine Nitrogruppe oder ein Hydroxyl enthalten, anders als auf Sulfonchloride. Im ersteren Falle findet Substitution statt, im letz-

[1]) Proc. Chem. Soc. 1895. 85.
[2]) Chem. Central-Blatt 1895 Bd. II 121.

teren scheint nur Schwefeldioxyd aus der Gruppe SO_2Cl eliminirt zu werden und kein Ersatz der Gruppe SO_2Cl durch das Chlor des Pentachlorides zu erfolgen. Die Gegenwart von Phosphorpentachlorid befördert die Eliminirung, scheint aber in manchen Fällen nicht nöthig. Da die Diazogruppe sich beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzen lässt, so wurde versucht durch Erhitzen von 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure mit Phosphorpentachlorid zu dem 1-3-7-Trichlornaphtalin zu gelangen und es zeigte sich auch hier, dass zwar Ersatz der Nitrogruppe stattgefunden haben musste, dass aber das Produkt höchst unrein war und die Ausbeute so minimal, dass von einer Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden musste.

Es wurde nun versucht von der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure ausgehend nach folgendem Schema das 1-3-7-Trichlornaphtalin zu erhalten.



Indessen schon die Gewinnung der 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure bietet bedeutende materielle Schwierigkeiten und ist die Ausbeute, aus dem schon an und für sich mühsam herzustellenden

Ausgangsmaterial, eine sehr geringe. (Exp. Theil Nr. 10). Durch Zinnchlorür und Salzsäure konnte aus der 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure kein einheitliches Reductionsprodukt gewonnen werden und erst der Versuch (Exp. Theil Nr. 11) durch Eisen und Essigsäure die Reduction zu bewerkstelligen, nach der von *Cleve* gegebenen, durch *Erdmann* [1]) veränderten Vorschrift, führte zum gewünschten Resultat. Die Schwierigkeiten, infolge Materialmangels, nöthigten mich an dieser Stelle die Untersuchung abzubrechen.

Durch Vermittlung des Herrn Prof. Dr. *Medicus,* wurde mir das Ausgangsmaterial, technisches Natriumsalz der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure und eine Probe des 2-6-Dioxynaphtalins von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, ferner eine kleine Menge der Säure des D. R. P. 72222 von den Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. in Elberfeld in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Ich spreche an dieser Stelle hierfür meinen herzlichsten Dank aus.

[1]) Erdmann. Ann. 275, 272.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der reinen 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure; Salze.

Das von der Badischen Anilin und Sodafabrik D. R. P. 20760 dargestellte rohe Natriumsalz der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure wurde zuerst in kochendem Wasser gelöst und durch Filtration von fremden unlöslichen Beimengungen befreit. Das in der Kälte aus der conc. Lösung wieder auskrystallisirende Salz wurde nach Abgiessen der Mutterlauge auf dem Wasserbade getrocknet und nach der Vorschrift von *Dahl*[1]) durch viermaliges Kochen mit der sechsfachen Menge 95% Alkohols am Rückflusskühler, Abfiltriren und schliessliches Abpressen von den in Alkohol löslichen isomeren Natriumsalzen der Brönner'schen 2-Amidonaphtalin-6-sulfosäure, der Dahl'schen 2-Amido-5-sulfosäure und der δ-2-Amido-7-sulfosäure, getrennt.

Der in Alkohol unlösliche Theil wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und aus

[1]) Dahl u. Co. D. R. P. 29084.

der nunmehr klaren Lösung durch überschüssige Salzsäure die freie 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure als amorphes Pulver gefällt.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser — Lösl. der Säure im kochenden Wasser 1:400, im Kalten 1:1700[1]) — wurde die Säure in kurzen dicken, hellgrauen Prismen, der Beschreibung von *Dahl* entsprechend erhalten.

Durch Kochen mit reinem Calcium- und Baryumcarbonat wurden die entsprechenden Calcium- und Baryumsalze dargestellt. Das Calciumsalz

$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6\ aq$

krystallisiert in schwach rosa gefärbten Prismen Die Wasserbestimmung ergab: Wasser

$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6\ aq$		I	II
berech. 18.16 %	gef.	17.89	17.72.

Das Baryumsalz krystallisiert, wie auch *Forsling* angibt, in hellen, in der Lösung gelblichen Krystallgarben, die nach dem Trocknen an der Luft sich hellrosa färben.

$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 4\ aq$		Wasser	
		I	II
berechn. 11.02	gef.	10.96	11.04

2. Vergleichende Darstellung nach *Green*[2]).

Um die Identität der so erhaltenen Säure festzustellen, wurde dieselbe nach der Methode von *Green*[2]) durch Sulfurirung von reinem β-Amidonaphtalin dargestellt. 300 g β-Amidonaphtalin wurden in

[1]) Forsling B. 20. 2100.
[2]) Ber. 22. 721.

ein Kilo conc. Schwefelsäure von 100° – 105° in sehr kleinen Portionen eingetragen, fünf Stunden lang auf derselben Temperatur gehalten und darauf die Schmelze in Wasser gegossen. Die von der überschüssigen Schwefelsäure durch Abpressen getrennten Säuren wurden durch Kochen mit Natriumcarbonat in ihre Natriumsalze verwandelt, das auskrystallisierte Gemenge mit der sechsfachen Menge Alkohol zehn Stunden lang am Rückflusskühler ausgezogen, vom Alkohol abfiltrirt und abgepresst; der Rückstand, noch einmal mit Alkohol ausgekocht und schliesslich abgepresst, besteht aus dem reinen Natriumsalz der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure.

Das Natriumsalz wurde in siedendem Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak und der gerade zur Fällung nötigen Menge Essigsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisierte die 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure aus; dieselbe wurde auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Die so gewonnene Säure lieferte ein Baryumsalz, das mit dem aus dem technischen Produkt erhaltenen in Krystallform und Farbe gleich war.

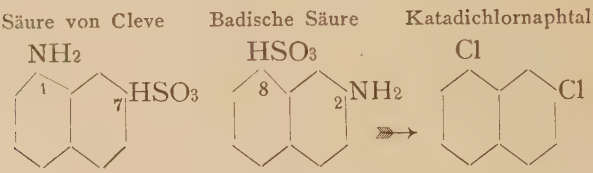
$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 4\,aq$ Wasser

		I.	II
berech.	11.02	gef. 10.97	10.93.

3. Überführung beider Säuren in Kata-(2-8)-dichlornaphtalin.

Die Stellung der Amido- und Sulfogruppe in den so erhaltenen Säuren wurde durch Darstellung

des Katadichlornaphtalins constatirt[1]). Von allen Amidonaphtalinmonosulfosäuren können nur zwei das Katadichlornaphtalin liefern.



Die δ-Säure von *Cleve* ist ein Sulfurirungsprodukt des α-Amidonaphtalins und war somit ausgeschlossen. 50 g 2-Amidonaphtalin-8-sulfosaures Natrium, aus der reinen Säure dargestellt, wurden mit 130 ccm 10% Natriumnitrit und 240 ccm 13% Salzsäure diazotirt, indem man beide Lösungen in die mit Eisstücken abgekühlte Salzlösung langsam einfliessen liess. Nach längerem Stehen krystallisiert die 2-Diazonaphtalin-8-sulfosäure in grünlich gelben Nadeln aus. Nach Absaugen der Diazotirungsflüssigkeit wurde die Diazoverbindung 2 Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure zur vollständigen Austrocknung stehen gelassen. 30 g Diazoverbindung wurden mit 80 g Phosphortrichlorid und 62 g Phosphorpentachlorid 8 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und das Reactionsprodukt abdestillirt. Es gingen erst die überschüssigen unveränderten Phosphorchloride über, dann wurde schnell höher erhitzt und bei 285—287° ging das Dichlornaphtalin über; im Destillirkolben blieben theilweise kohlige Massen. Die Ausbeute betrug 3.5 g. Das Dichlorid wurde

[1]) Erdmann Ann. 275—277.

aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 63—64°.

4. Unterscheidung vom Metadichlornaphtalin durch Darstellung des Nitroproduktes.

Da zwei Dichlornaphtaline fast denselben Schmelzpunkt besitzen, (Meta-(1-3)-dichlornaphtalin Schmelzpunkt 61°. Katadichlornaphtalin Schmelzpunkt 62 bis 63 wurde noch das Nitroderivat dargestellt. Das Katadichlornaphtalin gibt nur ein Mononitroderivat vom Schmelzpunkt 138°, das Metadichlornaphtalin ein Dinitroderivat vom Schmelpunkt 240°.

1 g Katadichlornaphtalin wurde in eine Mischung von 2 ccm Salpetersäure mit 5 ccm Eisessig eingetragen und bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrokatadichlornaphtalin ab. Dasselbe wurde aus einer Mischung von Methylalkohol und Glycerin umkrystallisiert und in dünnen, seideglänzenden asbestartigen Nadeln erhalten, welche konstant bei 138° schmolzen.

5. Überführung von 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure in 6-Nitro-2amidonaphtalin-8-sulfosäure; Salze.

Die Nitrirung der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure verläuft nach der Vorschrift des D. R. P. 57023 von *C. Immerheiser* nicht besonders glatt. Das Hinzufügen der conc. Salpetersäure zu der in conc. Schwefelsäure gelösten Badischen Säure verursacht für sich eine beträchtliche Temperaturerhöhung und

auch beim Eingiessen der Masse in viel Wasser tritt leicht Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickstoffoxyd-Dämpfen. Etwas besser gestaltet sich der Vorgang, wenn die 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure durch längeres Stehen und Zerreiben in der Schwefelsäure vollständig aufgelöst und die nitrirte Masse auf Eis gegossen wird. Viel bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man die in conc. Schwefelsäure gelöste, auf 0^0 bis 6^0 abgekühlte 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure durch allmähliches Eintragen von Kalisalpeter nitrirt.

500 g der aus dem Natriumsalz krystallinisch ausgefällten Säure wurden in eine grosse Porzellanschale, die 10 Kilo conc. Schwefelsäure enthielt, nach und nach langsam eingetragen, gut umgerührt und stehen gelassen, bis alles in Lösung ging. Die Schale wurde mit einer Kältemischung umgeben und in die abgekühlte Lösung unter fortwährendem Umrühren im Zeitraume von einer Stunde 222 g Kaliumnitrat in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemisch ist anfangs gelblich und nimmt beim Stehen, nach zwölf Stunden, eine braune Färbung an. Dann giesst man die Flüssigkeit unter Umrühren in dünnem Strahle auf gestossenes Eis, wobei die Nitroverbindung in gelben Flocken ausfällt.

Dieses Rohprodukt wurde durch Coliren und starkes Abpressen von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, die harten Kuchen mit Wasser abgespült, wieder gepresst, stückweise in conc. Ammoniakwasser gebracht und gekocht bis kein Ammoniak mehr entwich. Das gebildete Ammoniumsalz schied sich aus der conc. Lösung beim Erkalten

aus und wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Aus der Mutterlauge, die stark roth-braun gefärbt erscheint, lassen sich durch Eindampfen und Erkaltenlassen nur sehr kleine Mengen eines höchst unreinen Salzes gewinnen. Salzsäure bewirkt darin eine starke harzige Fällung, aus welcher durch Auswaschen, Abpressen und Kochen mit Ammoniak kein weiteres Produkt gewonnen werden kann. Die Ausbeuten betrugen: aus 250 g 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure ungefähr 90 g ziemlich reines Ammoniumsalz; aus 500 g Säure 190 g Ammoniumsalz; sie werden besser, je grösser die in Arbeit genommenen Mengen sind. Aus dem reinen Ammoniumsalz wird durch Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen schliesslich die 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure in Form eines leicht gelblich gefärbten amorphen Pulvers erhalten. Durch Kochen mit Ammoniak, mit Baryumcarbonat und mit der entsprechenden Menge Kaliumcarbonat, wurden die betreffenden Salze dargestellt.

Ammoniumsalz $C_{10}H_5NO_2NH_2SO_3NH_4$ krystallisiert aus Wasser in kleinen dunkelrothen Nadeln (Prismen). Das Salz ist wasserfrei und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 150°.

Analyse: Das aus 0.4636 g Substanz entwickelte Ammoniak neutralisierte 1.64 ccm normale Schwefelsäure, 0.0295 Ammon entsprechend.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3SO_5 = 285$	Gefunden
Proc. Ammon 6.31	6.36

Kaliumsalz $C_{10}H_5NO_2NH_2.SO_3K$ krystallisiert aus Wasser in purpurrothen kleinen Nadeln, die

lufttrocken beim Erhitzen bis 150° kein Wasser verlieren.

Analyse: 0.1638 g Salz gaben 0.045 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_5NO_2NH_2SO_3K$ = 306 Gefunden

K 12.74 12.32

Baryumsalz $(C_{10}H_5NO_2NH_2SO_3)_2Ba + 4\,1/2\,H_2O$ bildet kleine morgenrothe Krystalle.

Analyse: 0.2243 g lufttrocknes Salz verloren bis 200° erhitzt 0.0241 g Wasser. 0.1936 g Substanz gaben 0.059 $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_5NO_2NH_2SO_3)_2Ba + 4\,1/2\,H_2O$ = 752

Wasser 10.77 Gefunden 10.74

Ba 18.22 „ 17,94

Kocht man das reine Natriumsalz der 2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein Acetylprodukt, das beim Erkalten zu einer zähen glasartigen Masse erstarrt. Dieses Acetylprodukt lässt sich auch nitriren und zwar in ganz analoger Weise, indem es gepulvert und in conc. Schwefelsäure zerrieben der Einwirkung der entsprechenden Menge conc. Salpetersäure unterworfen wird. Nach längerem Stehen wird die Masse auf Eis gegossen und es scheidet sich die Nitroamidoacetylnaphtalinsulfosäure in Form von hellgelben Nadeln aus, die durch Saugen und Abwaschen von der Schwefelsäure befreit wurden. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther kaum löslich, löst sich aber in Chloroform leicht auf. Beim Concentriren der Lösung im Exsiccator, auch unter Druckverminderung, scheidet sie sich amorph aus,

ist aber nicht ganz rein zu erhalten. Kocht man diese Säure mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Acetylpruppe abgespalten; nach Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure und Kochen mit Kaliumhydroxyd entsteht das Kaliumsalz der Nitroamidonaphtalinsulfosäure. Es gelingt somit nicht durch Kali, wie bei der 5-Nitro-1-amidonaphtalin-4-sulfosäure[1]), die Sulfogruppe abzuspalten. Wird aber die mit starker Schwefelsäure gekochte Lösung, gleich mit Kali neutralisirt und gekocht, der Einwirkung von festen Natriumamalgam in der Wärme und in Überschuss ausgesetzt, so entsteht als Endprodukt β-Amidonaphtalin. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist schwer zu geben. Durch Einwirkung der Schwefelsäure könnten erst Acetamid und Nitronaphtalinsulfosäure entstehen, wobei das Acetamid durch Alkali in essigsaures Kali und Ammoniak zerfallen würde, während durch Natriumamalgam Abspaltung der Sulfogruppe und Reduction der Nitro- zur Amidogruppe erfolgen könnte.

6. 6-Nitro-2diazonaphtalin-8-sulfosäure, Kuppelung mit Anilin, Reduction und Spaltung in 2-6-Diamidonaphtalinsulfosäure und in p-Diamidobenzol.

Die Diazotirung der 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure geht nicht so schwer vor sich, wenn an Stelle der freien Säure, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, das etwas mehr lösliche Ammonsalz angewendet wird. 100 g Ammonsalz werden

[1]) Nietzki B. 22. 451.

in einer grossen Schale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei verrührt und die erforderliche Kühlung durch Hineinwerfen von Eisstücken bewirkt. Dazu lässt man 50 ccm conc. Salzsäure, zu einem Liter verdünnt, und gleichzeitig 26—27 g Natriumnitrit, in 250 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren einfliessen und einige Zeit stehen, bis die Diazoverbindung sich blätterartig abscheidet. Dieselbe wird auf dem Saugfilter von der Lauge getrennt, auf Thontellern und durch leichtes Pressen zwischen Filtrirpapier von der Hauptmasse des Wassers befreit. Ganz trocken erhält man die Verbindung, da die letzten Spuren Wasser hartnäckig daran haften, erst nach 14 tägigen Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator. Die Diazotirung verläuft im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\NH_2\\(NH_4)SO_3\end{cases} + NaNO_2 + 2HCl = NaCl + NH_4Cl + H_2O + C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\SO_3H\\N=N-OH\end{cases}$$

wobei die Säure beim Trocknen in das innere Anhydrid $C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\SO_3\\N\equiv N\end{cases}$ überzugehen scheint.

Die 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure ist im kalten Wasser sehr wenig löslich, im heissen etwas mehr, wobei die Lösung sich braun färbt. Sie kuppelt direct mit Basen.

Durch Paarung mit salzsaurem Anilin entsteht ein rother Farbstoff, der Wolle und Seide direct orangeroth färbt. Diese Amidoazobenzolnaphtalinnitrosulfosäure ist im heissen Wasser etwas löslich

und scheidet sich beim Erkalten theilweise mikrokrystallinisch ab.

Analyse: $C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\\N=N.C_6H_4NH_2HCl\\HSO_3\end{cases}$

Berechnet proc.	C 47.01	H 3.19	N 13.71
gef.	„ 47.05	„ 3.44	„ 13.59

ang. Substanz 0.0612 ang. Substanz 0.1201.

Durch Zinnchlorür in stark saurer Lösung tritt beim Erwärmen rasch Entfärbung ein, indem die Nitrogruppe auch reduzirt wird und sich das Zinndoppelsalz der 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann, bildet (siehe Nr. 12) neben dem nach allgemeiner Regel entstehenden p-Diamidobenzol, welches der alkalisch gemachten Lösung durch Äther entzogen werden kann.

Mit Nitrosodimethylanilin gibt die 6-Nitro-2-diazonapthalin-8-sulfosäure eine braune Färbung, mit salzsaurem β-Amidonaphtalin einen ponceaurothen Farbstoff.

7. Überführung der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure in 6-Nitro-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure bietet prinzipiell keine besondere Schwierigkeiten. Es ist nur eine starke Neigung zur Bildung von harzigen und farbigen Nebenprodukten vorhanden und ein guter Theil des entstehenden Produktes geht bei der Zerlegung des Bleisalzes verloren, theilweise wahr-

scheinlich unter Bildung von Doppelsalzen, theilweise durch mechanische Adhäsion an den Sulfiden. In 500 ccm Wasser und 100 ccm Schwefelsäure wird so lange Nitrodiazonaphtalinsulfosäure eingetragen, bis beim Kochen kein Aufschäumen und keine unmittelbare Stickstoffentwicklung mehr erfolgt. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, filtrirt ab, wobei kleine Mengen unveränderter, in der Diazosäure enthaltener Nitroamidonaphtalinsulfosäure zurückbleiben.

Das Filtrat wird in der Siedehitze mit Bleicarbonat neutralisirt, von dem sich absetzenden Bleisulfat abfiltrirt und durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbt. Aus der orangefarbigen Lösung wird das Blei durch längeres und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Siedehitze gefällt und das Filtrat stark eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich die 6-Nitro-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure in voluminösen, gelblichen, seidenartigen Krystallen ab, die indessen noch unrein sind. Etwas reiner erhält man die Säure, wenn man die Bleisalzlösung durch Eindampfen concentrirt, die nach dem Erkalten sich abscheidende krystallinische Masse absaugt, in Wasser wieder löst, mit Thierkohle kocht, abfiltrirt und das Blei durch Schwefelwasserstoff fällt. Ganz rein wurde die Säure durch viermaliges Umkrystallisieren aus Wasser gewonnen. Ausbeute aus 110 g Diazoverbindung 16 g reine Säure.

Die Säure krystallisiert in langen hellgelben feinen Prismen, ist im kalten Wasser ziemlich löslich, in warmen sehr leicht, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther.

Obwohl die Gegenwart von drei negativen Gruppen stark saure Eigenschaften, wie bei den bekannten α-Nitronaphtalinsulfosäuren und Nitroso-oxynaphtalinsulfosäuren, erwarten lässt, reagirt die Säure doch schwach sauer, indem blauer Lackmus nur schwach roth gefärbt wird. Aus den Salzen wird dagegen durch conc. Salzsäure die Säure nicht in Freiheit gesetzt, das Baryumsalz krystallisiert beim Hinzufügen von viel conc. Salzsäure, in welcher es unlöslich ist, wieder aus.

Analyse: 0.1974 g Substanz, an der Luft getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 100° 0.022 g Wasser, beim Erhitzen auf 150°, 0.0225 Wasser, wobei die Farbe in Gelborange überging ohne Verlust der Krystallform. Der Wasserverlust entspricht 11.14 und 11.40 proc., also beinahe der Hälfte der mit 4 Mol. Wasser berechneten Wassermenge und nähert sich um 0,4 proc. der für 2 Mol. Wasser berechneten Menge.

Wasser gef. 11.14 ber. $C_{10}H_5NO_2OHHSO_3$ mit $2H_2O$ mit $4H_2O$

„ „ 11.40 11.80% 21.12%

Die Ergebnisse der Analyse stimmen mit 4 Molekülen Wasser zusammen.

Berechnet $C_{10}H_5HSO_3NO_2OH + 4H_2O = 341$.

C 35.19 H 4.39 N 4.09 S 9.39

I. gef. „ 35.36 „ 4.42 „ 3.84 „ 9.57

ang. Subst. 0.125 g, 0.1387 g, 0.3378 g

II. gef. C 35.06 H 4.22 N 3.82 S 9.53

ang. Subst. 0.1245 g, 0.1447 g, 0.3446 g

III. gef. C 34.95 H 4.39

ang. Subst. 0.1062 g.

Zwei Moleküle Wasser scheinen sonach beim Erhitzen bis 150° nicht abgegeben zu werden.

Die Säure bildet schön krystallisierende Salze, welche sämmtlich durch Kochen mit den entsprechenden Carbonaten und Umkrystallisieren aus Wasser erhalten wurden.

Kaliumsalz ($C_{10}H_5NO_2OHSO_3K$) bildet kleine orangefarbige Prismen und ist wasserfrei.

0.2038 g lufttrocknes Salz verloren bis 150° erhitzt 0.0017 g Wasser. 0.1881 g Substanz gaben 0.0502 g K_2SO_4.

Ber. für $C_{10}H_5NO_2OHSO_3K$ = 307 gefunden
K 12.70 11.97

Baryumsalz $(C_{10}H_5NO_2OHSO_3)_2Ba + 6^1/_2\ H_2O$ krystallisiert in dunkelgelben langen Prismen. 0.3486 g lufttrockne Substanz verloren bis 200° erhitzt 0.0516 g Wasser. 0.2224 g Substanz gaben 0.0657 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{10}H_5NO_2OHSO_3)_2\ Ba + 6^1/_2\ H_2O$ = 790
Wasser 14.81 gef. 14.80
Ba 17.34 „ 17.37

Natriumsalz. Durch Kochen mit Natriumcarbonat entsteht eine orangerothe Lösung aus der bei genügender Concentration sich beim Erkalten orangerothe Prismen in Form von langen seidenen Nadeln abscheiden. Bei der Bestimmung des Natriums als Natriumsulfat wurde eine viel grössere Menge Natrium gefunden als die berechnete und zwar Werthe, die auf das Vorliegen eines Dinatriumsalzes hinzudeuten schienen und die sich wahrscheinlich

nur durch das Anhaften oder Einschliessen von überschüssigem Natriumcarbonat in den Krystallen erklären. Durch wiederholtes Umkrystallisieren sinken die Werthe für das gefundene Natrium.

I. Analyse. 0.1924 g einmal umkrystallisirtes lufttrocknes Salz verloren bis 200 erhitzt 0.0526 g Wasser. 0.1629 g wasserhaltiges Salz gaben 0.0513 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_{10}H_5NO_2OHSO_3Na + 6H_2O = 399$		gef.
	Wasser 27.07	27.34
	Na 5.76	10.21
für entwässertes Salz	Na 7.88	14.02

Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Natriumsulfat wurden folgende Resultate erzielt.

I. Das Baryumsalz wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumsulfat umgesetzt. Angewandt 1.1157 g Baryumsalz, umgesetzt mit 0.203 g Natriumsulfat. Das zweimal aus Wasser umkrystallisierte Salz bildet lange schön gelbe Nadeln die beim Erhitzen gelb bleiben.

Analyse: 0.3095 g lufttrockne Substanz verloren bis 150° erhitzt 0.0480 g Wasser. 0.1828 entwässertes Salz gaben 0.0360 Na_2SO_4.

Ber. $C_{10}H_5NO_2OHSO_3Na + 3H_2O = 345$		
ohne Wasser 291		
	Wasser 15.63	gef. 15.51
	Na 7.84	„ 6.38

Der gefundene Werth steigt, wenn man annimmt, dass bei höherer Temperatur, wie in der ersten Analyse, noch 3 Moleküle Wasser abgegeben werden,

dass also in den 0.1828 g Substanz noch 3 Moleküle Wasser vorhanden seien, 0.0286 g Wasser entsprechend.

0.1829 g Substanz weniger 0.0286 Wasser = 0.1542 wasserfreies Salz entsprechen 0.0360 Na_2SO_4.

ber. Na 7.87 gef. 7.57.

II. Das Baryumsalz wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumsulfat und der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumcarbonat umgesetzt. Angewandt 1.1564 g Baryumsalz, umgesetzt mit einer Lösung, die 0.2029 g Natriumsulfat und 0.154 g Natriumcarbonat enthielt. Die Flüssigkeit färbt sich roth; das Salz bleibt roth nach zweimaligem Umkrystallisieren und Trennen der Mutterlauge auf Thontellern. Es bildet schöne rothorange Nadeln, die beim Erhitzen die Farbe verlieren und braun werden.

Analyse: 0.2772 g Substanz verloren bis 160° erhitzt 0.0642 g Wasser und 0.2130 g entwässertes Salz gaben 0.0776 g Na_2SO_4.

ber. $C_{10}H_5NO_2OHSO_3Na + 5H_2O = 381$

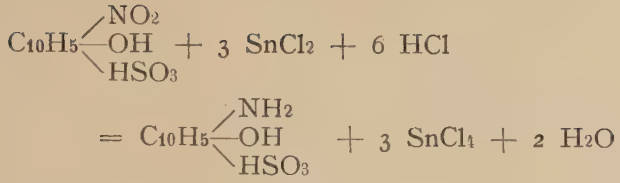
Wasser 23.62 gef. 23.16

entw. Salz Na 7.87 „ 11.80

Der Werth für das gefundene Natrium war somit gegen die erste Analyse um 2.20% gesunken.

8. Reduction der 6-Nitro-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure zu 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure (= 2-6-4).

Die Reduction mit Zinnfolie und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure geht nur in der Siedehitze vor sich und verläuft im Sinne der Gleichung



Eine zehnprozentige Lösung von Nitrooxynaphtalinsulfosäure wird beim Zusatz von Salzsäure und Zinnchlorür in 20—25 Minuten fast vollständig entfärbt. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen das Zinndoppelsalz der Säure in hellgrauen etwas glänzenden Blättern aus. Die blättrige Masse wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, in ziemlich viel kochendem, mit Salzsäure versetztem Wasser wieder gelöst und aus der heissen Lösung das Zinn entfernt und zwar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren, Wiedererwärmen und Wiederholen der Operation, bis kein Niederschlag mehr entstand. Die Lösung wird möglichst schnell eingeengt und beim Erkalten krystallisiert die 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure in grau glänzenden kleinen Nadeln aus.

Analyse: 0.1771 g Substanz verloren bis 150° erhitzt, 0.0125 g Wasser.

Berech. für $C_{10}H_5NH_2OHHSO_3 + 1\ H_2O = 257$

Proc. Wasser 7.00 gef. 7.06

Berech.:	C 46.69	H 4.29	N 5.46	S 12.46
I gef.:	„ 46.62	„ 4.34	„ 5.45	„ 12.04
	angew. Subst.	0.1239 g	0.1684	0.0805
II gef.	C 46.38	H 4.53		
	angew. Subst.	0.1789		

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in lauwarmen schon leicht löslich und die Lösung fluorescirt blaugrünlich. Eisenchlorid erzeugt wie bei vielen Amidooxynaphtalinsulfosäuren eine braunrothe Färbung, mit salpetriger Säure entsteht eine hellgelbe aus kleinen Nadeln, bestehende Diazoverbindung, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist.

Versucht man die Säure umzukrystallisieren, so färbt sich die Lösung langsam braun bis schwarzbraun und die sich ausscheidenden Produkte werden immer dunkler. Die durch Oxydation entstandene schwarzbraune Färbung verschwindet bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure und nach Fällung des ganzen Zinns und beim raschen Concentriren der Lösung scheidet sich die Säure, wie oben beschrieben, wieder aus. Bei den Versuchen durch Kochen mit neutralem Baryumcarbonat das Baryumsalz zu bilden, traten dieselben Erscheinungen, nur viel stärker hervor. Es bildet sich zuerst scheinbar das Baryumsalz, die Lösung fluorescirt anfangs grün, wird aber schon beim Filtriren und beim Stehen an der Luft rapid blau. Durch längeres Erwärmen und Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit intensiv dunkelblau und beim Eindampfen bleibt ein dunkelblauer Farbstoff zurück, der eine hohe Empfindlichkeit gegen Alkalien und Säuren zeigt.

In sehr verdünnter Lösung wird dieser Farbstoff schon von Spuren Ammoniak oder Alkali grün gefärbt und diese Farbe schlägt beim Hinzufügen von Säuren ins violettroth um; die Empfindlichkeit wird durch Kochen nicht beeinträchtigt. Die Er-

scheinung des Dunkelwerdens an der Luft kommt auch bei manchen anderen Amidooxynaphtalinmonosulfosäuren vor. Einige wenige geben, in alkalischer Lösung an der Luft erhitzt, Farbstoffe. *Reverdin*[1]) beschreibt einen solchen Farbstoff, der aus 1-Oxy-2-Amidonaphtalin-8-sulfosäure entsteht, und schreibt seine Bildung der Oxydation dieser Säure zu Imidooxynaphtalinsulfosäure zu.

Im vorliegenden Falle bildet sich der Farbstoff in neutraler Lösung und verschiedene Eigenthümlichkeiten schienen hinzudeuten, dass derselbe ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt. So löst sich die Substanz in keinem anderen Lösungsmittel als Wasser; wird dieselbe stark erhitzt, so tritt Verkohlung nur langsam ein unter Bildung von flüchtigen Produkten.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ergab in der That folgende Werthe:

Angew. Wasser g 30.20
„ Substanz „ 0.5821

	I	II
Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung	0.030°	0.033
Gefundenes Molekulargew.	1214	1104

Diese Zunahme des Molekulargewichtes kann man sich durch Polymerisation oder Condensation von vier Naphtalinkernen erklären. Für die Polymerisation spricht der Umstand der leichten Reduzirbarkeit und die Thatsache, dass die 6-Amido-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure, welche die Amidogruppe

[1]) Ber. 25. 1400.

in derselben Stellung hat, kein Polymerisationsprodukt liefert, während die 6-Diazo-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure ähnliche Farbenumschläge zeigt und somit die Wahrscheinlichkeit, dass die Bindung zwischen Sauerstoff der Hydroxylgruppe und Stickstoff eintrete, grösser wird.

Bei der Annahme einer Polymerisation von 4 Naphtalinkernen kommt man zu einer empirischen Formel, die zwischen

$(C_{10}H_{24}O_{16}N_4S_4)Ba_2$ und $(C_{40}H_{28}O_{16}N_4S_4)Ba_2$

schwankt und ein Molekulargewicht von 1218 bis 1222 besitzt.

Die Analyse ergab: 0.2707 g Substanz gaben 0.0997 $BaSO_4$

berechnet nach der zweiten Formel	gefunden
Ba 22.41 %	21.65

Da genügende Anhaltspunkte fehlten, wurde von der Aufstellung einer Konstitutionsformel abgesehen.

9. Abspaltung der Sulfogruppe; 6-Amido-2-oxynaphtalin.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe aus der 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure wurde dieselbe nach der Vorschrift von *Gattermann*[1]) in schwefligsaures Natrium enthaltendem Wasser gelöst und unter stetigem Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung langsam festes Natriumamalgam eingetragen. Der grösste Theil des entstehenden Amidooxynaphtalins scheidet sich hierbei direct aus und wurde

[1]) Ber. 30. 41.

mit kaltem Wasser, nach Trennung von der Lauge auf dem Filter ausgewaschen. Aus der Lauge lassen sich durch Ausäthern nur noch Spuren Amido-oxynaphtalin gewinnen. Das 6 Amido-2-oxynaphtalin löst sich im heissem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in weisslichgrauen kleinen, schuppenartigen Krystallen ab, die sich an der Luft ungemein schnell bläulich färben.

Analyse: $C_{10}H_6NH_2.OH$

Berechnet N 8.83 · gefunden N 8.72

angew. Substanz 0.0668.

Das 6-Amido-2-oxynaphtalin hat keinen scharfen Schmelzpunkt; beim langsamen Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung zwischen 190° und 195° und wird dabei ganz schwarz.

10. 2-Chlor-6-nitronaphtalin-8-sulfosäure aus 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure (Nr. 6).

Zur Darstellung dieser Säure wurde die völlig trockne 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure in der Siedehitze in eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure eingetragen. Die Kupferchlorürlösung muss von den Chloriden des Zinns oder Zinks frei sein. Man trägt die Diazoverbindung langsam und nur in ganz kleinen Portionen ein, denn sonst entzündet sich plötzlich die noch unveränderte Diazoverbindung und die ganze Masse verkohlt. Sobald alles in Lösung gegangen ist, leitet man in die kochende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, filtrirt rasch vom abgeschiedenen Kupfersulfür ab, erwärmt wieder und wiederholt

das Einleiten und das Filtriren, bis kein Kupfersulfür mehr ausfällt. Ein ganz kleiner Theil des Kupfersulfürs, der in colloidalem Zustand in Lösung sich befindet, setzt sich, nach längerem Stehen in der Wärme, ab. Die klare rothbraune Lösung wird zwölf Stunden stehen gelassen, wobei sich eine durch Nebenprodukte und Verharzungen stark verunreinigte Masse abscheidet.

Versucht man die Säure aus Wasser umzukrystallisieren, so nimmt bei jeder neuen Abscheidung aus dem Wasser die Filtrirbarkeit der Masse ab und die Säure scheidet sich nach dreimaligen Auflösen und Absaugen, obwohl deutlich krystallinisch, ganz gelatinös und voluminös ab. Beim Umkrystallisieren aus schwach salzsaurer Lösung schied sich die Säure zwar körniger, aber unrein aus. Die auf Thontellern getrockneten Produkte gaben bei der Analyse fortwährend veränderliche Zahlen, wobei der Kohlenstoffgehalt zwischen 36.76 und 38.60% schwankte, ebenso der Wasserstoffgehalt zwischen 3.91 und 3.44%.

Drei verschiedene Versuche, die unternommen wurden um die Säure zu reinigen, führten zwar zu deutlich krystallinischen Produkten, welche jedoch bei der Analyse sich nicht als homogene Substanzen erwiesen. Die Ursache der Verunreinigung wurde in der Gegenwart einer andern im Wasser auch löslichen Substanz erkannt. Die gallertartige Masse wurde mit Baryumsulfat innig vermischt und auf Thonteller gebracht, die ziemlich trockne Mischung in heissem Wasser gelöst, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbad zur

Trockne eingedampft. Der gepulverte Rückstand wurde mit absolutem Alkohol zweimal ausgezogen und die Auszüge von sehr kleinen Mengen einer grauweissen ungelöst gebliebenen Substanz durch Filtration getrennt. Durch Eindampfen wurde der Alkohol wieder entfernt und der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich die 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure in kanariengelben seidenen dünnen Prismen ab.

Analyse: 0.3244 g Substanz verloren nach Erhitzen bis 160° 0.0885 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_5NO_2ClSO_3H + 6H_2O$ =

Wasser	27.31			gef.	27.12
C	30.34	angew. Substanz	0.2071	C	30.10
H	4.55			H	4.66
Cl	8.98	„ „	0.0904	Cl	9.25
N	3.54	„ „	0.1448	N	3.39

Die Säure ist etwas löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, reagirt stärker sauer als die analoge Oxysäure und bildet gut krystallisierende Salze.

Baryumsalz. $\left[C_{10}H_5\begin{matrix}NO_2\\Cl\\SO_3\end{matrix}\right]_2Ba + 7H_2O = 836$

krystallisirt in langen, sehr feinen intensiv hellgelben Nadeln.

Analyse: 0.1295 g lufttrockne Substanz verloren bis 150° erhitzt 0.0197 g Wasser und 0.1075 wasserfreie Substanz gaben 0.0350 g $BaSO_4$.

Berechnet für $\left(C_{10}H_5\begin{matrix}NO_2\\Cl\\SO_3\end{matrix}\right)_2 Ba + 7H_2O$

	gefunden
Proc. Wasser 15.08	15.22
Berech. wasserfrei Ba 19.30	19.14

Silbersalz. $C_{10}H_5NO_2.ClSO_3Ag$. Das Salz krystallisiert in kleinen gelbbraunen Nadeln und wurde aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Silbersulfat erhalten.

Analyse: 0.0947 g Substanz verloren bis 150° erhitzt 0.0028 g Decrepitationswasser. 0.0906 g Substanz gaben 0.0244 g Silber.

Berechnet für $C_{10}H_5NO_2.Cl.SO_3Ag$	gefunden
Proc. Ag 27.35	26.95

11. Reduction der 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure zu 6-Amido-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure.

Die 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure wird zwar durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, der Versuch führt aber zu keinem positiven Ergebniss. Aus dem vermuthlich vorliegenden Zinndoppelsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, erhält man durch Fällen des Zinns eine Lösung, die sich an der Luft dunkel färbt und eigentümlich irisierende Häutchen abscheidet. Mit besserem Erfolg wurde der Versuch unternommen, die Reduction nach dem von *Cleve* angegebenen, durch *Erdmann*[1]) etwas

[1]) Ann. 275—277.

abgeänderten Verfahren zu bewerkstelligen. 3 g 6-Nitro-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure wurden in 25 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung in dünnem Strahl in eine Mischung von 5 g Eisenpulver und 50 ccm Wasser eingetragen. Das Gemisch wurde auf ca. 5° abgekühlt, mit 20 ccm Eisessig versetzt und eine halbe Stunde bei 15 bis 18° stehen gelassen. Dann wurde dasselbe in eine Schale gegossen, schwach gekocht und mit kohlensaurem Natron versetzt, bis nach Aufhören des Schäumens beim Hinzufügen von Carbonat sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Die alkalische Lösung wurde rasch vom Eisenoxyduloxyd durch Absaugen getrennt, der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen und die vereinigten Filtrate mit viel concentrirter Salzsäure gefällt. Die dunkelgrünliche Lösung wird dabei gelblichroth und bei langsamem Erkalten scheidet sich die 6-Amido-2-chlornaphtalin-8-sulfosäure in kleinen feinen Nadeln ab.

Analyse: 0.1507 g Substanz verloren beim Erhitzen bis 150° 0.0045 g Decrepitationswasser.

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\Cl\\HSO_3\end{cases}$ = 257.5

Proc. C 46.56		gefunden C	46.20
H 3.10	ang. S. 0.1537	H	3.37
Cl 13.78	„ „ 0.1322	Cl	13.72

0.1537 g Substanz hinterliesen nach der Verbrennung minimale Spuren von Eisenoxyd.

Die Säure krystallisiert in sehr dünnen seideartigen Prismen, die braun mit einem Stich ins violette gefärbt erscheinen, ist in kaltem Wasser

und Alkohol sehr wenig, etwas mehr in heissem Wasser löslich.

Die Säure gibt, mit Baryumcarbonat gekocht, ein in Wasser sehr leicht lösliches Baryumsalz, das sich aus der äusserst concentrirten Lösung in kleinen hellbraunen Blättern abscheidet. (Unter dem Mikroskop Prismenconglomerate!) Wegen Mangel an Substanz wurde von einer Analyse Abstand genommen. Die Säure selbst gibt, wahrscheinlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit, mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung; Diazotirungsversuche mit dem leichtlöslichen Baryumsalz wurden nicht unternommen.

12. Reduction der 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure zu 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure.

Friedländer[1]) hat die 6-Nitro-2-amidonaphtalin-8-sulfosäure durch Reductionsmittel in eine Diamidonaphtalinsulfosäure übergeführt und aus dieser durch Abspaltung der Sulfogruppe mit Natriumamalgam ein Diamidonaphtalin vom Schmelzpunkt 216° erhalten.

Die Reduction geht rasch durch Zinnchlorür in saurer Lösung vor sich. Nach zweistündigem Erwärmen wird die im Wasser suspendirte Nitroamidonaphtalinsulfosäure entfärbt und nach dem Abfiltriren scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz in Tafeln ab. Dieses wurde wieder in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst,

[1]) Ber. 26. 3033.

zum Sieden erhitzt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Concentrirung der Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich die Diamidonaphtalin-8-sulfosäure in grauweissen Tafeln ab. Die Säure gibt bei der Diazotirung einen rosa Farbstoff und liefert keine krystallisationsfähigen Salze.

13. Abspaltung der Sulfogruppe. 2-6-Diamidonaphtalin.

Die Lösung der 2-6-Diamidonaphtalin-8-sulfosäure spaltet, bei längerer Einwirkung von festem Natriumamalgam in der Wärme, die Sulfogruppe ab und das Diamidonaphtalin scheidet sich als grünliche Masse ab. Nach dem Abfiltriren und wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert, wurde die Substanz in kochendem Wasser gelöst, schnell abgekühlt und das sich in feinen Nadeln (Prismen) ausscheidende Diamidonaphtalin über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 216.6°.

14a. Die Säure des D. R. P. 72222.

Die von den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld uns gütigst zur Verfügung gestellte und nach D. R. P. 72222 erzeugte 2-6-Diamidonaphtalinsulfosäure war kein einheitliches Produkt. Die Substanz bestand aus einer Mischung freier Säuren und deren Natriumsalze. Zur Reinigung wurde dieselbe in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und daraus durch Zusatz von essigsaurem Ammon und Essigsäure in geringem Überschuss

die freien Säuren krystallinisch gefällt. Die silberglänzenden Blätter wurden, nach dem Absaugen der Lauge, mit 95% Alkohol mehrere Male ausgekocht und vom stark blau fluorescirenden Alkohol getrennt, bis eine Probe des Rückstandes mit Alkohol gekocht nur noch eine unmerkliche Fluorescenz erzeugte. Aus dem Alkohol krystallisiert beim Erkalten eine geringe Menge eines Produktes, welches aus silberglänzenden sehr dünnen Prismen besteht. Das in Alkohol unlösliche Hauptprodukt gab bei der Analyse Werthe, welche dasselbe als eine Diamidonaphtalindisulfosäure kennzeichnen. 0.3523 g Substanz verloren bis 150° erhitzt 0.0728 g Wasser. 0.2010 g Substanz gaben 0.2232 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_4(NH_2)_2(HSO_3)_2 + 4\frac{1}{2} H_2O = 399$

Wasser	20.30%	gef. 20.69
S	16.03	„ 15.26

14b Abspaltung der Sulfogruppen; 2-6-Diamidonaphtalin.

Zur Abspaltung der Sulfogruppen wird diese Diamidonaphtalindisulfosäure in Wasser gelöst und in die heisse Lösung festes Natriumamalgam eingetragen. Nach wenigen Minuten schon scheidet sich das Diamidonaphtalin als grünliche Masse ab, die mit Wasser gut ausgewaschen aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Graubraune Nadeln (Prismen) Schmelzpunkt 217.2.

Analyse: berech. für $C_{10}H_6(NH_2)_2 = 158$ gefunden

Proc. N 17.72 N 17.92

15. Umwandlung von 2-6-Dioxynaphtalin in 2-6-Diamidonaphtalin.

Das durch die Badische Anilin- und Sodafabrik mir freundlichst zur Verfügung gestellte 2-6-Dioxynaphtalin war kein reines Produkt. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt unter 216°, was einer geringen Beimengung von 1-8-(8-2)-Dioxynaphtalin zugeschrieben werden darf. Beim Erhitzen der Substanz mit conc. Ammoniaklösung unter Druck auf 200—300° blieb die Hauptmasse, auch nach 8 stündigem Erwärmen, unverändert. Chlorcalciumammoniak, welches hergestellt wurde durch Überleiten von trocknem Ammoniakgas über granulirtes Chlorcalcium, bis das Gewicht desselben um 30% zugenommen, wirkte viel besser. Ein Gemisch von 2-6-Dioxynaphtalin und fein zerriebenem Chlorcalciumammoniak wurde in sieben Stunden beim Erhitzen auf 270° im geschlossenen Rohre völlig verändert. Die hart zusammengebackene Masse wurde mit heissem Wasser aufgenommen, wobei das Chlorcalcium in Lösung ging, während die Hauptmenge des schwerlöslichen Diamidonaphtalins zurückblieb. Nach dem Auswaschen auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction des Filtrates wurde das 2-6-Diamidonaphtalin in viel kochendem Wasser gelöst, umkrystallisiert und in kleinen braunen Nadeln (Prismen) erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwar bei 214°, was aber durch die Gegenwart von Spuren 1-8-Diamidonaphtalin leicht erklärlich erscheint. Salzsäure bewirkte auch hier die Bildung des äusserst schwer im Wasser löslichen salzsauren Salzes. Im Gegensatz zu den

Angaben von *Lange*[1]) ist es mir nicht gelungen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das, nach 3 verschiedenen Methoden dargestellte, 2-6-Diamidonaphtalin eine Tetrazoverbindung zu erhalten.

16. Versuch von der 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure ausgehend zum 2-6-Dioxynaphtalin zu gelangen.

Die Diazotirung der 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure geht leicht in der salzsauren Lösung vor sich. Schon beim Hinzufügen des ersten Tropfens der Natriumnitritlösung färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach kurzer Zeit scheiden sich hellgelbe kleine Nadeln ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Diese 6-Diazo-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure löst sich beim Eintragen in kochendes mit Schwefelsäure versetztes Wasser unter Stickstoffentwicklung rosafarbig auf. Nach dem Abstumpfen der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleicarbonat wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Erhitzt man das Filtrat, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, so färbt sich dasselbe dunkelroth, wird beim Wiedereinleiten von Schwefelwasserstoff wieder rosa und geht beim Erhitzen noch einmal in dunkelroth über. Die Lösung nimmt mit Alkali eine hellgrüne Färbung an, welche durch Säuren in rosa umschlägt und zwar sehr ähnlich wie bei der 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure. Es erscheint somit wahrscheinlich, dass auch hier durch Oxydation eine Condensation der Naphtalinkerne stattfindet.

[1]) Lange, Chem. Zeitung 1888. I. 856.

Durch Natriumamalgam wird auch hier die Sulfogruppe abgespalten; in der Lösung ist leicht schweflige Säure nachzuweisen. Die sich sehr spärlich abscheidende Substanz ist aber amorph und braun, in Wasser und Äther löslich und entspricht nicht der Beschreibung des 2-6-Dioxynaphtalins oder irgend eines anderen Dioxynaphtalins.

Ein anderer Versuch, aus der 6-Amido-2-oxynaphtalin-8-sulfosäure durch Erhitzen mit Säuren unter Druck das 2-6-Dioxynaphtalin zu erhalten, blieb erfolglos. Ich erhitzte die Säure 4 Stunden lang im Bombenrohr mit conc. Salzsäure auf 140° und nach dieser Zeit war die Säure fast unverändert; erst beim Erhitzen auf 250° trat Umwandlung ein. Das Produkt bestand aus schwarzen glänzenden Blättchen, die sich beim starken Erhitzen, ohne zu schmelzen, verflüchtigten, in Alkohol, Aether, Wasser, Eisessig, Benzol unlöslich waren und sich nur in concentrirter Schwefelsäure glatt lösten. Aus der Lösung in Schwefelsäure wurde die Substanz durch Wasser amorph gefällt und alles deutete darauf hin, dass ein hochmolekularer Complex vorliege. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab negatives Resultat. Im salzsauren Filtrat war leicht Schwefelsäure und Ammoniak nachzuweisen; folglich wurde die Sulfo- und Amidogruppe abgespalten.

17. Versuche aus der 6-Nitro-2-diazonaphtalin-8-sulfosäure das 1-3-7-Trichlornaphtalin zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden die berechneten Mengen Diazoverbindung mit Phosphorpentachlorid

10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und das eine Mal Phosphortrichlorid, das andere Mal Phosphoroxychlorid als Lösungmittel angewandt. Die Reaction geht beim langsamen Eintragen der Diazoverbindung ruhig vor sich und nach einiger Zeit schwimmt der ausgeschiedene Schwefel auf der Oberfläche; beim schnellen Eintragen steigt die Heftigkeit der Reaction und es tritt Verkohlung ein. Sowohl durch einfache Destillation als auch durch Destillation unter vermindertem Druck gelang es nicht das Reaktionsprodukt von den Phosphorhalogeniden zu trennen. Nach der Destillation des Phosphortrichlorids und partieller Sublimation des Pentachlorids erfolgte bei 100, bezüglich bei 80° plötzlich heftige Einwirkung und die Masse verkohlte unter Entwicklung von Dämpfen von brennzlichen Geruche.

Wird das Reactionsprodukt in viel Wasser eingetragen, so scheidet sich oben Schwefel ab, unten einige Tropfen eines dunkelbraunen Öles, während Phosphorsäure in Lösung geht. Das Öl löste sich in heissem Alkohol auf und gab beim starken Concentriren und Erkalten der Lösung sehr kleine Krystalle (unter dem Mikroskop kleine Tafeln), welche indessen bei der minimalen Ausbeute von der schmierigen Mutterlauge nicht zu trennen sind. Mit Silbernitrat gab das Produkt keine Chlorreaction, auch Phosphorsäure war nicht nachweisbar. Durch Erhitzen mit chlorfreiem Calciumoxyd gelang es Chlor nachzuweisen, also auch das Vorliegen einer organischen Chlorverbindung.

Lebenslauf.

Ich, Arturo Iacchia, Sohn des Kaufmanns Luigi Iacchia und seiner Ehefrau Caterina geb. De Barbora, bin am 5. Dezember 1870 in Triest geboren. Ich bin italienischer Staatsangehöriger, meine Religion ist der Positivismus. Meine Vorbildung genoss ich in den Jahren 1881—83 in der Scuola Tecnica in Cividale, 1883—85 in der Ober-Realschule zu Laibach, 1885—88 in der Accademia di Commercio e Nautica in Triest und 1888—1890 in der „Scuola Superiore di Commercio" in Triest, welche ich mit „Attestato Assolutorio" verliess.

Im Wintersemester 1892 liess ich mich in Leipzig immatrikulieren, sodann bezog ich 1894—95 die Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin und studierte von 1895—99 wieder in Leipzig. Im Sommersemester 1899 wurde ich an der Würzburger Universität immatrikuliert und arbeitete unter Herrn Prof. Medicus bis Ende des Wintersemesters 1901.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. die Praktika folgender Herren Professoren und Docenten:

Leipzig: Ostwald, Wislicenus, Wiedemann, Le Blanc, Zirkel, Paul.

Berlin: Klein, Wichelhaus, Liebermann, Blasius.

Würzburg: Medicus, Hantzsch, Röntgen, Wien.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.